

7. W1988-02

**THERMOPLASTIC RESIN COMPOSITION**

**Patent number:** JP2002129027  
**Publication date:** 2002-05-09  
**Inventor:** KIZAWA HIROMITSU; HASHIMOTO YOSHIHIDE  
**Applicant:** TEIJIN CHEMICALS LTD  
**Classification:**  
- international: C08J5/06; C08K9/04; C08L67/00; C08L101/00;  
C08J5/04; C08K9/00; C08L67/00; C08L101/00; (IPC1-  
7): C08L101/00; C08J5/06; C08K9/04; C08L67/00;  
C08L69/00  
- european:  
**Application number:** JP20000325283 20001025  
**Priority number(s):** JP20000325283 20001025

Report a data error here

**Abstract of JP2002129027**

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a thermoplastic resin composition which satisfies quality requirements such as the dimensional stability, flame resistance or the like with retaining high heat resistance, and especially includes an aromatic polyester resin as a main component. **SOLUTION:** The composition comprises (A) a fiber reinforcement (A component) covered with a surface coating agent which (i) comprises a compound containing epoxy group, (ii) has the amount of 0.1-2 wt.% with respect to the reinforcement of 100 wt.% and (iii) has the occurrence amount of fly waste of 10 g or less when the strands of the reinforcement of 200 g chopped at 3 mm length are placed in a 1 L beaker and stirred at 2,000 rpm for 5 minutes by a stirrer at 23 deg.C and (B) a thermoplastic resin (B component). Based on the composition of 100 wt.%, A component is 25-65 wt.% and B component is 10-75 wt.%.

---

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-129027

(P2002-129027A)

(43) 公開日 平成14年5月9日(2002.5.9)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	キーワード(参考)
C 0 8 L 101/00		C 0 8 L 101/00	4 F 0 7 2
C 0 8 J 5/06	CFD	C 0 8 J 5/06	CFD 4 J 0 0 2
C 0 8 K 9/04		C 0 8 K 9/04	
C 0 8 L 67/00		C 0 8 L 67/00	
// (C 0 8 L 67/00		(C 0 8 L 67/00	

審査請求 未請求 請求項の数6 O L (全 14 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2000-325283(P2000-325283)

(22) 出願日 平成12年10月25日(2000.10.25)

(71) 出願人 000215888

帝人化成株式会社

東京都千代田区内幸町1丁目2番2号

(72) 発明者 鬼澤 大光

東京都千代田区内幸町1丁目2番2号 帝

人化成株式会社内

(72) 発明者 橋元 喜秀

東京都千代田区内幸町1丁目2番2号 帝

人化成株式会社内

(74) 代理人 10007/263

弁理士 前田 純博

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 熱可塑性樹脂組成物

(57) 【要約】

【課題】 高い耐熱性を維持しながら、寸法安定性、難燃性等の要求を満足する熱可塑性樹脂組成物、殊に芳香族ポリエステル樹脂を主体とする熱可塑性樹脂組成物を提供する。

【解決手段】 (A) 繊維強化材が表面被覆剤により被覆されるものであり、該表面被覆剤が (i) エポキシ基含有化合物を含んでなり、(ii) 表面被覆剤量が繊維強化剤100重量%中0.1~2重量%であり、かつ

(iii) 1リットルのビーカーに200gの繊維強化材の3mm長チョップドストランドをいれ23℃にて攪拌機で2000rpmで5分間攪拌した場合の風綿発生量が10g以下である繊維強化材(A成分)および

(B) 熱可塑性樹脂(B成分)を含んでなる熱可塑性樹脂組成物であり、該熱可塑性樹脂組成物100重量%中、A成分が25~65重量%、B成分が10~75重量%である熱可塑性樹脂組成物。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) 繊維強化材が表面被覆剤により被覆されるものであり、該表面被覆剤が (i) エポキシ基含有化合物を含んでなり、(ii) 表面被覆剤量が繊維強化剤100重量%中0.1~2重量%であり、かつ (iii) 1リットルのピーカーに200gの繊維強化材の3mm長チョップドストランドをいれ23℃にて攪拌機で2000rpmで5分間攪拌した場合の風綿発生量が10g以下である繊維強化材(A成分)および (B) 熱可塑性樹脂(B成分)を含んでなる熱可塑性樹脂組成物であり、該熱可塑性樹脂組成物100重量%中、A成分が10~65重量%、B成分が90~35重量%である熱可塑性樹脂組成物。

【請求項2】 B成分が芳香族ポリエステル樹脂を含んでなる請求項1に記載の熱可塑性樹脂組成物。

【請求項3】 B成分が芳香族ポリエステル樹脂50~95重量%および芳香族ポリカーボネート樹脂50~5重量%の合計100重量%からなる請求項1に記載の熱可塑性樹脂組成物。

【請求項4】 上記芳香族ポリエステル樹脂がポリエチレンテレフタレートを主成分とする請求項2または3のいずれかに記載の熱可塑性樹脂組成物。

【請求項5】 エポキシ基含有化合物が、フェノールノボラック型エポキシ樹脂および/または線状クレゾールノボラック型エポキシ樹脂を主成分とするものである請求項1~4のいずれか1項に記載の熱可塑性樹脂組成物。

【請求項6】 表面被覆剤がフェノールノボラック型エポキシ樹脂および/または線状クレゾールノボラック型エポキシ樹脂を主成分とし、更にポリウレタンを含んでなるものである請求項1~4のいずれか1項に記載の熱可塑性樹脂組成物。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、特定の繊維強化材を含んでなる熱可塑性樹脂組成物に関する。さらに詳しくは、繊維強化材が表面被覆剤により被覆されるものであって、該表面被覆剤がエポキシ基含有化合物を含むものであり、更に特定の条件を満足するものである。本発明の熱可塑性樹脂組成物としては特に芳香族ポリエステル樹脂を主体とするものが好適であり、得られた成形品が耐熱性、剛性、耐薬品性、寸法安定性、耐湿熱性に優れ、成形時のソリ等が低減されるものである。更に本発明の熱可塑性樹脂組成物は生産安定性の改良されたものである。

## 【0002】

【従来の技術】従来より、ガラス繊維等の繊維強化材は、熱可塑性樹脂に耐熱性、剛性、耐薬品性等の付与の目的で熱可塑性樹脂に配合され、広く工業的に使用されている。特に芳香族ポリエステル樹脂にガラス繊維等の

繊維強化材を配合した場合には、大幅な耐熱性、剛性、耐薬品性向上が可能であり、高い耐熱性等を要求される工業用部材に広く利用されている。

【0003】また、芳香族ポリエステル樹脂にガラス繊維等の繊維強化材を配合した熱可塑性樹脂組成物の場合、かかる成形品には繊維強化材に由来する成形収縮の異方性の影響により、ヒケや反り等が発生したり、更には成形品を高温で使用した場合の後収縮の変形等が発生したりするが、これらを改良する方法として芳香族ポリカーボネートを配合する方法も一般に行われている。

【0004】更に、近年の材料に対する高い安全性の要求から、特に電子電気機器用部材には難燃性が要求され、この要求を達成するために難燃剤の添加が一般的になされる。

【0005】しかしながら、近年の電子電気機器の高性能化に伴い、製品の使用電力が増加し製品使用時の発熱量が大きくなる傾向にある。したがって材料に対する耐熱性(特に高温での寸法安定性)、および難燃性等の要求が高まっている。また製品の薄肉化、小型化も急速に進み、それに伴って薄肉部でも高い耐熱性を有することが要求される。更には小型化による製品筐体と熱源との接近からも、耐熱性等の要求は非常に高いレベルとなっている。これらのことから、高い耐熱性を維持しながら、寸法安定性、難燃性等の要求を満足する熱可塑性樹脂組成物、およびその成形品が望まれている。

【0006】特開平7-113037号公報には、ポリエステル樹脂、芳香族ポリカーボネート樹脂、線状高分子量クレゾールノボラックをグリシジルエーテル化したエポキシ樹脂、およびフェノールノボラック型エポキシ樹脂で処理された繊維状強化材からなる寸法安定性および耐熱性に優れたポリエステル樹脂組成物が記載されている。しかしながら更なる改良が要求される場合があった。

## 【0007】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、高い耐熱性を維持しながら、寸法安定性、難燃性等の要求を満足する熱可塑性樹脂組成物、殊に芳香族ポリエステル樹脂を主体とする熱可塑性樹脂組成物を提供することを目的とする。

【0008】本発明者らは上記課題を鋭意検討し、以下の点が重要との認識の下に検討を進めた。すなわち

(i) 樹脂と繊維強化材の親和性を高めて補強効果を高める。(ii) できる限り繊維強化材を無理なく混合し、繊維の折れなどを防止する。(iii) できる限り樹脂の熱劣化を防止して樹脂本来の耐熱性を十分に発揮させる。かかる点は特にポリマーアロイにおいて熱による反応が生じる場合に極めて重要である。かかる観点から更に検討を進めた結果、繊維強化材の表面被覆剤が特定条件を満足するものが、上記重要な点に合致することを見出した。殊に芳香族ポリエステル樹脂と芳香族ポリ

カーボネート樹脂とのポリマーアロイにおいて有効であることを見出した。かかる知見に基づき本発明を完成するに至った。

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明は、(A)繊維強化材が表面被覆剤により被覆されるものであり、該表面被覆剤が(i)エポキシ基含有化合物を含んでなり、(ii)表面被覆剤量がガラス繊維100重量%中0.1~2重量%であり、かつ(iii)1リットルのピーカーに200gの繊維強化材の3mm長チョップドストランドをいれ23℃にて攪拌機で2000rpmで5分間攪拌した場合の風綿発生量が10g以下である繊維強化材(A成分)および(B)熱可塑性樹脂(B成分)を含んでなる熱可塑性樹脂組成物であり、該熱可塑性樹脂組成物100重量%中、A成分が10~65重量%、B成分が90~35重量%である熱可塑性樹脂組成物に関するものである。

【0010】より好適には本発明によればB成分が芳香族ポリエステル樹脂を含んでなる熱可塑性樹脂組成物に関するものであり、更に好適にはB成分がB成分100重量%中芳香族ポリエステル樹脂40~95重量%および芳香族ポリカーボネート樹脂60~5重量%からなる熱可塑性樹脂組成物に関するものである。

【0011】また本発明は、好適にはA成分の表面被覆剤のエポキシ基含有化合物がフェノールノボラック型エポキシ樹脂および/または線状クレゾールノボラック型エポキシ樹脂を主成分とするものである熱可塑性樹脂組成物に関するものである。更に好適には、本発明はA成分の表面被覆剤がフェノールノボラック型エポキシ樹脂および/または線状クレゾールノボラック型エポキシ樹脂を主成分とし、更にポリウレタンを含んでなるものである熱可塑性樹脂組成物に関するものである。

【0012】本発明において、A成分として使用される繊維状強化材としては、ガラス繊維、炭素繊維、金属繊維、セラミック繊維などを挙げることができる。更にこれらの繊維は金属コートガラス繊維や金属コート炭素繊維などのように、表面が異なる組成で形成されるものを使用することもできる。中でも好ましいのはガラス繊維である。ガラス繊維は炭素繊維に比較して難燃性が容易であり、金属繊維に比較して成形性が良好であり、セラミック繊維に対して価格が低く、また押出機や成形機などの摩耗に対して好ましい特性を有する。

【0013】ガラス繊維としては、当業者にとって周知のものであり、且つ多数の業者から入手可能である。本発明で使用されるガラス繊維としては、Aガラス、Cガラス、Eガラス等のガラス組成を特に限定するものではなく、場合により $\text{TiO}_2$ 、 $\text{SO}_3$ 、 $\text{P}_2\text{O}_5$ 等の成分を含有するものであってもよい。但し、Eガラス(無アルカリガラス)がより好ましい。ガラス繊維は熔融ガラスを種々の方法にて延伸しながら急冷し、所定の繊維状にし

たものである。かかる場合の急冷および延伸条件についても特に限定されるものではない。また断面の形状は真円状の他に、楕円状、マヌ型、三つ葉型などの真円以外の形状ものを使用してもよい。更に真円状ガラス繊維と真円以外の形状のガラス繊維が混合したものでもよい。

【0014】また、ガラス繊維の平均繊維径としては特に限定されるものではないが、通常1~25 $\mu\text{m}$ のものが使用され、好ましくは3~17 $\mu\text{m}$ である。この範囲の平均繊維径を持つガラス繊維を使用した場合には、成形品外観を損なう事なく良好な耐熱性等を発現する事ができる。また、ガラス強化材の好ましい繊維長としては、本発明の熱可塑性樹脂組成物ペレットまたは成形品中で数平均繊維長として50~500 $\mu\text{m}$ 、好ましくは100~400 $\mu\text{m}$ 、特に好ましくは120~300 $\mu\text{m}$ のものである。尚、かかる数平均繊維長は、成形品を溶剤に溶解したり、樹脂を塩基性化合物で分解した後に採取されるガラス繊維の残渣から光学顕微鏡観察などから画像解析装置により算出される値である。またかかる値の算出に際しては繊維径以下の長さのものはカウントしない方法による値である。

【0015】更に、ガラス繊維に由来する異方性を低減する目的でミルドファイバーと呼ばれる $L/D \leq 10$ のものを上記ガラス繊維とは別に添加することも可能である。

【0016】本発明のA成分は繊維強化材が表面被覆剤により被覆されるものである。ここで該表面被覆剤は(i)エポキシ基含有化合物を含んでなるものである。エポキシ基含有化合物は各種の樹脂に対して反応性に富み密着性の向上に効果がある一方、反応性が高い縮合系のポリマーなどに対しても分解反応などを生ずることなく良好な特性が発揮できる。かかる密着性の向上は、繊維強化材の間に存在するポリマーに対して成形加工時に高い剪断力を作用させることとなる。これにより繊維の補強効果に加えて、結晶性のポリマーの場合に結晶性が高められ、結果として良好な耐熱性および低減した寸法の経時変化が達成される。

【0017】ここでエポキシ基含有化合物としては各種のものが使用可能であるが、好ましくはその分子量が500以上の高分子構造を有するものであり、更に1分子中に複数のエポキシ基を含有するものである。また耐熱性の観点から芳香環から主として構成される構造が好ましい。

【0018】より具体的には本発明のエポキシ基含有化合物として好適なものとしては、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、線状クレゾールノボラック型エポキシ樹脂を挙げることができる。特にフェノールノボラック型エポキシ樹脂を挙げることができる。すなわちフェノールノボラック型エポキシ樹脂および/または線状クレゾールノボラック型エポキシ樹脂を主体とするものが本発明のエポキシ基含有化合物として好ましい。すなわち

エポキシ基含有化合物100重量%中70重量%以上、好ましくは80重量%以上、更に好ましくは90重量%以上、フェノールノボラック型エポキシ樹脂および／または線状クレゾールノボラック型エポキシ樹脂を含むものを好ましく挙げることができる。

【0019】更に本発明の繊維強化材は、その表面被覆剤が(i i)表面被覆剤量が繊維強化剤100重量%中0.1~2重量%であるものである。好ましくは表面被覆剤量が繊維強化剤100重量%中、0.5~1.5重量%、より好ましくは0.6~1.2重量%である。0.1重量%未満では表面被覆が不十分で繊維の集束が不十分となる。かかる不十分な集束の不具合については後述する。一方2重量%を超えると密着性が飽和する一方で、集束剤が熱可塑性樹脂の有する特性を低下させる場合が生ずる。

【0020】本発明の繊維強化材は、その特性として(i i i)1リットルのビーカーに200gの繊維強化材の3mm長チョップドストランドをいれ23℃にて攪拌機で2000rpmで5分間攪拌した場合の風綿発生量が10g以下であることを満足するものである。ここで風綿とは攪拌によって集束されたチョップドストランドが開繊し、30メッシュオンする量である。またここで攪拌機としては回転数が表示され、また設定値の回転数にフィードバック制御できるものが使用される(すなわち回転数は常に一定の保持される)。また攪拌機の羽根は直径50mmφである3枚羽根のマリーントイプが使用される。かかる風綿発生量はより好ましくは5g以下、更に好ましくは3g以下である。

【0021】通常、本発明のような繊維強化材を含む熱可塑性樹脂組成物は通常かかる原料を熔融混練機に供給することにより製造される。その際原料の繊維強化材は、(1)原料の熱可塑性樹脂とプリブレンドされる、(2)空気輸送される、並びに(3)供給機(スクリュース式や振動式など)およびサイドフィーダーを使用し独立に熔融混練機に供給するされるなどの要因により、かなりの外力を受ける。

【0022】ここで上記の試験による風綿発生量が多い繊維強化材の場合には、熔融混練機に供給した場合に風綿により安定した供給ができない問題が発生する。更にはかかる風綿の嵩密度が低いために熔融混練機にかみ込まず、加えてバックフロー等の問題が発生する。これらの問題は熱可塑性樹脂の不規則な熔融混練機中の滞留を招き、結果として熱可塑性樹脂を熱劣化させる。特に芳香族ポリエステル樹脂と芳香族ポリエステル樹脂のポリマーアロイにおけるエステル交換反応のように、熔融混練機中で反応する熱可塑性樹脂を使用する場合には熱劣化の問題が顕著となる。

【0023】更に、繊維強化材を空気輸送等で熔融混練機に供給する場合にも、輸送中に風綿が発生し輸送配管中に詰まり、空気輸送を不可能にする等の問題が発生す

る。また風綿発生量が多い場合には熱可塑性樹脂と繊維強化材との熔融混練時に、繊維強化材の折れが発生しやすくなり、剛性や耐熱性等の望まれる諸特性が発現できない等の問題がある。

【0024】上記の風綿発生量の特性を満足するためには、その表面被覆剤としてエポキシ含有化合物に加えて、ポリウレタン、ポリアクリレート、またはポリアミドなどの成分を含んでなる表面被覆剤を併用することが好ましい。より好ましいのはポリウレタンとの併用である。したがって本発明において好適な表面被覆剤としては、フェノールノボラック型エポキシ樹脂および／または線状クレゾールノボラック型エポキシ樹脂を主成分とし、更にポリウレタンを含んでなるものが挙げられる。ここでフェノールノボラック型エポキシ樹脂および／または線状クレゾールノボラック型エポキシ樹脂は表面被覆剤100重量%中50~95重量%、好ましくは60~90重量%含有するものが好ましい。特にフェノールノボラック型エポキシ樹脂をバインダー成分100重量%中50重量%以上、好ましくは60重量%以上含有するものが好ましい。

【0025】かかる表面被覆剤で被覆する場合には、予め繊維強化材の表面をアミノシラン系カップリング剤やエポキシシラン系のカップリング剤で表面処理を行った後にフェノールノボラック型エポキシ樹脂および／または線状クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、およびポリウレタンで処理することが好ましい。また繊維強化材の集束剤には、通常実質的に繊維強化剤を束ねる成分(本発明の表面被覆剤)の他、滑り性を付与する成分やその他乳化剤が含まれるが、かかる各種の成分は当然に集束剤中に含まれてよい。これら各種の成分を含んだエマルジョン溶液が塗布され、乾燥処理されて表面被覆剤を主とする成分が繊維強化剤上に残留する。乾燥処理や熱処理の工程で表面被覆剤の高分子量化が促進されて十分な表面被覆剤が形成される。

【0026】またフェノールノボラック型エポキシ樹脂および／または線状クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、およびポリウレタンは、両者のエマルジョンを混合した液中に繊維強化材を塗布する方法を基本とする。しかし両者を独立に塗布する方法であってもよい。

【0027】通常、フェノールノボラック型エポキシ樹脂のみでは風綿発生量が増加する。しかしながら本発明ではエポキシ樹脂の量を調節し他の集束剤と組み合わせることにより、表面被覆剤が耐熱性が良好でかつ多数のエポキシ基を含有しつつ、風綿発生量の少ない繊維強化材を得ることが可能となり、風綿発生量が低減されることで耐熱性、寸法安定性などの優れた効果が達成できる。

【0028】本発明でB成分として使用される熱可塑性樹脂は、通常成形品を得るために使用されている樹脂であればよい。この熱可塑性樹脂としては、例えばポリエ

チレン、ポリプロピレン、ポリ塩化ビニル、ポリスチレン、ABS樹脂およびAS樹脂等の汎用樹脂；ポリカーボネート、ポリアセタール、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリフェニレンオキシドおよびポリアミド等の汎用エンジニアリング樹脂；ポリフェニレンサルファイド、ポリスルホン、ポリエーテルスルホン、ポリエーテルエーテルケトン、ポリアリレート、芳香族ポリエステルおよび芳香族ポリアミド等の高性能エンジニアリング樹脂；ふっ素樹脂、ポリビニリデンクロライド、ポリビニルアルコール、ポリ酢酸ビニル、ポリビニルフォルマル、ポリビニルブチラール、ポリメタクリル酸メチルおよびポリ酢酸セルロース等の特殊樹脂等が挙げられ、これらを単独あるいは2種以上混合して用いることができる。

【0029】また上記B成分の中で、芳香族ポリエステル樹脂が好適に用いられる。芳香族ポリエステル樹脂は、芳香族ジカルボン酸とジオール、またはそのエステル誘導体とを主成分とする縮合反応により得られる重合体ないしは共重合体である。

【0030】芳香族ポリエステル樹脂の主成分となる芳香族ジカルボン酸として、テレフタル酸、イソフタル酸、2-クロロテレフタル酸、2,5-ジクロロテレフタル酸、2-メチルテレフタル酸、4,4'-スチルベンジカルボン酸、4,4'-ビフェニルジカルボン酸、4,4'-ビフェニルメタンジカルボン酸、オルトフタル酸、1,5-ナフタレンジカルボン酸、2,6-ナフタレンジカルボン酸、2,5-アントラセンジカルボン酸、ビス安息香酸、ビス(p-カルボキシフェニル)メタン、2,6-アントラセンジカルボン酸、4,4'-ビフェニルエーテルジカルボン酸、4,4'-ビフェニルスルホンジカルボン酸、1,2-ビス(フェノキシ)エタン-4,4'-ジカルボン酸、4,4'-ビフェニルイソプロピリデンジカルボン酸、4,4'-p-ターフェニレンジカルボン酸、2,5-ピリジンジカルボン酸等の芳香族ジカルボン酸が好適に用いられ、特にテレフタル酸、2,6-ナフタレンジカルボン酸が好ましく使用できる。その他共重合可能なジカルボン酸としては、アジピン酸、セバシン酸、アゼライン酸、ドデカン二酸、1,3-シクロヘキサンジカルボン酸、1,4-シクロヘキサンジカルボン酸などの脂肪族ジカルボン酸および脂環族ジカルボン酸を挙げることができる。これら共重合可能なジカルボン酸は単独でも、2種類以上混合しても用いることができる。

【0031】また本発明の芳香族ポリエステル樹脂の成分であるジオールとしては、エチレングリコール、1,4-ブタンジオール、1,2-プロピレングリコール、1,3-プロパンジオール、2,2-ジメチル-1,3-プロパンジオール、トランス-またはシス-2,2,4,4'-テトラメチル-1,3-シクロブタンジオール、ネオペンチルグリコール、1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサジオール、1,4-シクロヘキサ

ンジメタノール、1,3-シクロヘキサンジメタノール、デカメチレングリコール、シクロヘキサジオール、p-キシレンジオール、ビスフェノールAなどを挙げることができる。更に少量であれば、分子量400~6,000の長鎖ジオール、すなわちポリエチレングリコール、ポリ-1,3-プロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコール等を1種以上共重合してもよい。これら共重合可能なグリコールは単独でも、2種類以上を混合しても用いることができる。

【0032】具体的な芳香族ポリエステル樹脂としては、ポリエチレンテレフタレート(PET)、ポリプロピレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート(PBT)、ポリヘキシレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート(PEN)、ポリブチレンナフタレート(PBN)、ポリエチレン-1,2-ビス(フェノキシ)エタン-4,4'-ジカルボキシレートなどの他、ポリエチレンイソフタレート/テレフタレート、ポリブチレンテレフタレート/イソフタレートなどのような共重合ポリエステルが挙げられる。

【0033】また本発明に使用される芳香族ポリエステル樹脂の末端基構造は特に限定されるものではなく、末端基における水酸基とカルボキシル基の割合がほぼ同量の場合以外に、一方の割合が多い場合であってもよい。またかかる末端基に対して反応性を有する化合物を反応させる等により、それらの末端基が封止されているものであってもよい。

【0034】本発明に使用される芳香族ポリエステル樹脂の製造方法については、常法に従い、チタン、ゲルマニウム、アンチモン等を含有する重縮合触媒の存在下に、加熱しながらジカルボン酸成分と前記ジオール成分とを重合させ、副生する水または低級アルコールを系外に排出することにより行われる。例えば、ゲルマニウム系重合触媒としては、ゲルマニウムの酸化物、水酸化物、ハロゲン化物、アルコラート、フェノラート等が例示でき、更に具体的には、二酸化ゲルマニウム、水酸化ゲルマニウム、四塩化ゲルマニウム、テトラメトキシゲルマニウム、および三酸化アンチモン等が例示できる。

【0035】また本発明では、従来公知の重縮合の前段階であるエステル交換反応において使用される、マンガ、亜鉛、カルシウム、マグネシウム等の化合物を併せて使用でき、およびエステル交換反応終了後にリン酸または亜リン酸の化合物等により、かかる触媒を失活させて重縮合することも可能である。

【0036】芳香族ポリエステルの製造方法は、バッチ式、連続重合式のいずれの方法をとることも可能である。またその重合方法としては、熔融重縮合によりプレポリマーを製造し、かかるプレポリマーの固体を固相重合して高分子量化する方法が好適に挙げられる。特に本発明において好適なポリエチレンテレフタレートにおい

ては、かかる重合方法において特開2000-204145号公報に記載されている如く、プレポリマー時のカルボキシル基末端量と水酸基末端量を適切な範囲とすることが好ましい。

【0037】本発明の芳香族ポリエステル樹脂の分子量については特に制限されないが、 $\alpha$ -クロロフェノールを溶媒として35℃で測定した固有粘度が0.5~1.5であるのが好ましく、特に好ましくは0.6~1.2である。

【0038】上記の芳香族ポリエステル樹脂として好ましいのはポリエチレンテレフタレートである。かかる樹脂は耐熱性が良好である一方、結晶化速度が遅いため本発明の効果がより顕著となる。

【0039】また本発明の好ましいB成分の熱可塑性樹脂としては芳香族ポリエステル樹脂と芳香族ポリカーボネート樹脂からなるポリマーアロイが挙げられ、より好ましくは芳香族ポリエステル樹脂50~95重量%および芳香族ポリカーボネート樹脂50~5重量%の合計100重量%からなるものである。好ましくは芳香族ポリエステル樹脂60~85重量%および芳香族ポリカーボネート樹脂40~15重量%の合計100重量%、更に好ましくは芳香族ポリエステル樹脂60~80重量%および芳香族ポリカーボネート樹脂40~20重量%の合計100重量%である。芳香族ポリエステル樹脂が50~95重量%の場合には耐熱性や剛性が良好となり、芳香族ポリカーボネート樹脂が50~5重量%の場合には寸法安定性が良好となる。

【0040】上記に対応してより好適なB成分としては、ポリエチレンテレフタレート50~95重量%、好ましくは60~85重量%、より好ましくは60~80重量%、および芳香族ポリカーボネート樹脂50~5重量%、好ましくは40~15重量%、より好ましくは40~20重量%の合計100重量%からなるものである。

【0041】本発明で使用する芳香族ポリカーボネート樹脂とは、通常二価フェノールとカーボネート前駆体とを界面重縮合法、溶融エステル交換法で反応させて得られたものの他、カーボネートプレポリマーを固相エステル交換法により重合させたもの、または環状カーボネート化合物の開環重合法により重合させて得られるものである。

【0042】ここで使用される二価フェノールの代表的な例としては、ハイドロキノン、レゾルシノール、4,4'-ジヒドロキシジフェニル、ビス(4-ヒドロキシフェニル)メタン、ビス(4-ヒドロキシ-3,5-ジメチルフェニル)メタン、1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)エタン、1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-1-フェニルエタン、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン(通称ビスフェノールA)、2,2-ビス(4-ヒドロキシ-3-メチル

フェニル)プロパン、2,2-ビス(4-ヒドロキシ-3,5-ジメチルフェニル)プロパン、2,2-ビス(3-イソプロピル-4-ヒドロキシフェニル)プロパン、2,2-ビス(4-ヒドロキシ-3-フェニル)フェニル)プロパン、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ブタン、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-3-メチルブタン、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-3,3-ジメチルブタン、2,4-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-2-メチルブタン、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ペンタン、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-4-メチルペンタン、1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサン、1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-4-イソプロピルシクロヘキサン、1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-3,3,5-トリメチルシクロヘキサン、9,9-ビス(4-ヒドロキシフェニル)フルオレン、9,9-ビス(4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル)フルオレン、 $\alpha$ ,  $\alpha'$ -ビス(4-ヒドロキシフェニル)- $\alpha$ -ジイソプロピルベンゼン、 $\alpha$ ,  $\alpha'$ -ビス(4-ヒドロキシフェニル)- $m$ -ジイソプロピルベンゼン、 $\alpha$ ,  $\alpha'$ -ビス(4-ヒドロキシフェニル)- $p$ -ジイソプロピルベンゼン、1,3-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-5,7-ジメチルアダマンタン、4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン、4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホキシド、4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルフィド、4,4'-ジヒドロキシジフェニルケトン、4,4'-ジヒドロキシジフェニルエーテルおよび4,4'-ジヒドロキシジフェニルエステル等があげられ、これらは単独または2種以上を混合して使用できる。

【0043】なかでもビスフェノールA、2,2-ビス(4-ヒドロキシ-3-メチル)フェニル)プロパン、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ブタン、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-3-メチルブタン、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-3,3-ジメチルブタン、9,9-ビス(4-ヒドロキシ-3-メチル)フェニル)フルオレン、1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-3,3,5-トリメチルシクロヘキサンおよび $\alpha$ ,  $\alpha'$ -ビス(4-ヒドロキシフェニル)- $m$ -ジイソプロピルベンゼンからなる群より選ばれた少なくとも1種のビスフェノールより得られる単独重合体または共重合体が好ましい。

【0044】特に(1)ビスフェノールAの単独重合体、および(2)1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-3,3,5-トリメチルシクロヘキサンと、ビスフェノールA、2,2-ビス(4-ヒドロキシ-3-メチル)フェニル)プロパンまたは $\alpha$ ,  $\alpha'$ -ビス(4-ヒドロキシフェニル)- $m$ -ジイソプロピルベンゼンとの共重合体が好ましく使用される。上記(1)の場合には、耐衝撃性に優れる点が好ましい。一方(2)の場

合には、低吸水性であり制振性も良好である。

【0045】カーボネート前駆体としてはカルボニルハライド、カーボネートエステルまたはハロホルメート等が使用され、具体的にはホスゲン、ジフェニルカーボネートまたは二価フェノールのジハロホルメート等が挙げられる。

【0046】上記二価フェノールとカーボネート前駆体を界面重縮合法または熔融エステル交換法によって反応させてポリカーボネート樹脂を製造するに当っては、必要に応じて触媒、末端停止剤、二価フェノールが酸化するのを防止するための酸化防止剤等を使用してもよい。またポリカーボネート樹脂は三官能以上の多官能性芳香族化合物を共重合した分岐ポリカーボネート樹脂であっても、芳香族または脂肪族の二官能性カルボン酸を共重合したポリエステルカーボネート樹脂であってもよく、また、得られたポリカーボネート樹脂の2種以上を混合した混合物であってもよい。

【0047】三官能以上の多官能性芳香族化合物としては、フロログルシン、フロログルシド、または4, 6-ジメチル-2, 4, 6-トリス(4-ヒドロキシフェニル)ヘプテン-2, 2, 4, 6-トリメチル-2, 4, 6-トリス(4-ヒドロキシフェニル)ヘプタン、1, 3, 5-トリス(4-ヒドロキシフェニル)ベンゼン、1, 1, 1-トリス(4-ヒドロキシフェニル)エタン、1, 1, 1-トリス(3, 5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)エタン、2, 6-ビス(2-ヒドロキシ-5-メチルベンジル)-4-メチルフェノール、4-{4-[1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)エチル]ベンゼン}- $\alpha$ ,  $\alpha$ -ジメチルベンジルフェノール等のトリスフェノール、テトラ(4-ヒドロキシフェニル)メタン、ビス(2, 4-ジヒドロキシフェニル)ケトン、1, 4-ビス(4, 4-ジヒドロキシトリフェニルメチル)ベンゼン、またはトリメリット酸、ピロメリット酸、ベンゾフェノンテトラカルボン酸およびこれらの酸クロライド等が挙げられ、中でも1, 1, 1-トリス(4-ヒドロキシフェニル)エタン、1, 1, 1-トリス(3, 5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)エタンが好ましく、特に1, 1, 1-トリス(4-ヒドロキシフェニル)エタンが好ましい。

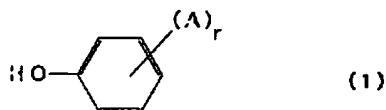
【0048】かかる分岐ポリカーボネート樹脂を生ずる多官能性化合物を含む場合、かかる割合は、芳香族ポリカーボネート全量中、0.001~1モル%、好ましくは0.005~0.5モル%、特に好ましくは0.01~0.3モル%である。また特に熔融エステル交換法の場合、副反応として分岐構造が生ずる場合があるが、かかる分岐構造量についても3、芳香族ポリカーボネート全量中、0.001~1モル%、好ましくは0.005~0.5モル%、特に好ましくは0.01~0.3モル%であるものが好ましい。尚、かかる割合については<sup>1</sup>H-NMR測定により算出することが可能である。

【0049】界面重縮合法による反応は、通常二価フェノールとホスゲンとの反応であり、酸結合剤および有機溶媒の存在下に反応させる。酸結合剤としては、例えば水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等のアルカリ金属水酸化物またはピリジン等のアミン化合物が用いられる。有機溶媒としては、例えば塩化メチレン、クロロベンゼン等のハロゲン化炭化水素が用いられる。また、反応促進のために例えばトリエチルアミン、テトラ-*n*-ブチルアンモニウムブロマイド、テトラ-*n*-ブチルホスホニウムブロマイド等の第三級アミン、第四級アンモニウム化合物、第四級ホスホニウム化合物等の触媒を用いることもできる。その際、反応温度は通常0~40℃、反応時間は10分~5時間程度、反応中のpHは9以上に保つのが好ましい。

【0050】また、かかる重合反応において、通常末端停止剤が使用される。かかる末端停止剤として単官能フェノール類を使用することができる。単官能フェノール類は末端停止剤として分子量調節のために一般的に使用され、かかる単官能フェノール類としては、一般にはフェノールまたは低級アルキル置換フェノールであって、下記一般式(1)で表される単官能フェノール類を示すことができる。

【0051】

【化1】



【0052】(式中、Aは水素原子または炭素数1~9の直鎖または分岐のアルキル基あるいはフェニル基置換アルキル基であり、rは1~5、好ましくは1~3の整数である。)

上記単官能フェノール類の具体例としては、例えばフェノール、*p*-tert-ブチルフェノール、*p*-クミルフェノールおよびイソオクチルフェノールが挙げられる。また、末端停止剤は単独でまたは2種以上混合して使用してもよい。

【0053】熔融エステル交換法による反応は、通常二価フェノールとカーボネートエステルとのエステル交換反応であり、不活性ガスの存在下に二価フェノールとカーボネートエステルとを加熱しながら混合して、生成するアルコールまたはフェノールを留出させる方法により行われる。反応温度は生成するアルコールまたはフェノールの沸点等により異なるが、通常120~350℃の範囲である。反応後期には系を1.33×10<sup>3</sup>~13.3Pa程度に減圧して生成するアルコールまたはフェノールの留出を容易にさせる。反応時間は通常1~4時間程度である。

【0054】カーボネートエステルとしては、置換されていてもよい炭素数6~10のアリール基、アラルキル



基あるいは炭素数1~4のアルキル基などのエステルが挙げられる。具体的にはジフェニルカーボネート、ビス(クロロフェニル)カーボネート、ジナフチルカーボネート、ビス(ジフェニル)カーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、ジブチルカーボネートなどが挙げられ、なかでもジフェニルカーボネートが好ましい。

【0055】また、重合速度を速めるために重合触媒を用いることができ、かかる重合触媒としては、例えば水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、二価フェノールのナトリウム塩、カリウム塩等のアルカリ金属化合物、水酸化カルシウム、水酸化バリウム、水酸化マグネシウム等のアルカリ土類金属化合物、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、テトラエチルアンモニウムヒドロキシド、トリメチルアミン、トリエチルアミン等の含窒素塩基性化合物、アルカリ金属やアルカリ土類金属のアルコキシド類、アルカリ金属やアルカリ土類金属の有機酸塩類、亜鉛化合物類、ホウ素化合物類、アルミニウム化合物類、珪素化合物類、ゲルマニウム化合物類、有機スズ化合物類、鉛化合物類、オスミウム化合物類、アンチモン化合物類、マンガン化合物類、チタン化合物類、ジルコニウム化合物類などの通常エステル化反応、エステル交換反応に使用される触媒を用いることができる。触媒は単独で使用してもよいし、2種以上を組み合わせ使用してもよい。これらの重合触媒の使用量は、原料の二価フェノール1モルに対し、好ましくは $1 \times 10^{-8} \sim 1 \times 10^{-3}$ 当量、より好ましくは $1 \times 10^{-7} \sim 5 \times 10^{-4}$ 当量の範囲で選ばれる。

【0056】また、かかる重合反応において、フェノール性の末端基を減少するために、重縮反応の後期あるいは終了後に、例えばビス(クロロフェニル)カーボネート、ビス(プロモフェニル)カーボネート、ビス(ニトロフェニル)カーボネート、ビス(フェニルフェニル)カーボネート、クロロフェニルフェニルカーボネート、プロモフェニルフェニルカーボネート、ニトロフェニルフェニルカーボネート、フェニルフェニルカーボネート、メトキシカルボニルフェニルフェニルカーボネートおよびエトキシカルボニルフェニルフェニルカーボネート等の化合物を加えることができる。なかでも2-クロロフェニルフェニルカーボネート、2-メトキシカルボニルフェニルフェニルカーボネートおよび2-エトキシカルボニルフェニルフェニルカーボネートが好ましく、特に2-メトキシカルボニルフェニルフェニルカーボネートが好ましく使用される。

【0057】さらにかかる重合反応において触媒の活性を中和する失活剤を用いることが好ましい。この失活剤の具体例としては、例えばベンゼンスルホン酸、p-トルエンスルホン酸、ベンゼンスルホン酸メチル、ベンゼンスルホン酸エチル、ベンゼンスルホン酸ブチル、ベンゼンスルホン酸オクチル、ベンゼンスルホン酸フェニ

ル、p-トルエンスルホン酸メチル、p-トルエンスルホン酸エチル、p-トルエンスルホン酸ブチル、p-トルエンスルホン酸オクチル、p-トルエンスルホン酸フェニルなどのスルホン酸エステル；さらに、トリフルオロメタンスルホン酸、ナフタレンスルホン酸、スルホン化ポリスチレン、アクリル酸メチル-スルホン化スチレン共重合体、ドデシルベンゼンスルホン酸-2-フェニル-2-プロピル、ドデシルベンゼンスルホン酸-2-フェニル-2-ブチル、オクチルスルホン酸テトラブチルホスホニウム塩、デシルスルホン酸テトラブチルホスホニウム塩、ベンゼンスルホン酸テトラブチルホスホニウム塩、ドデシルベンゼンスルホン酸テトラエチルホスホニウム塩、ドデシルベンゼンスルホン酸テトラブチルホスホニウム塩、ドデシルベンゼンスルホン酸テトラヘキシルホスホニウム塩、ドデシルベンゼンスルホン酸テトラオクチルホスホニウム塩、デシルアンモニウムブチルサルフェート、デシルアンモニウムデシルサルフェート、ドデシルアンモニウムメチルサルフェート、ドデシルアンモニウムエチルサルフェート、ドデシルアンモニウムメチルサルフェート、ドデシルジメチルアンモニウムテトラデシルサルフェート、テトラデシルジメチルアンモニウムメチルサルフェート、テトラメチルアンモニウムヘキシルサルフェート、デシルトリメチルアンモニウムヘキサデシルサルフェート、テトラブチルアンモニウムドデシルベンジルサルフェート、テトラエチルアンモニウムドデシルベンジルサルフェート、テトラメチルアンモニウムドデシルベンジルサルフェート等の化合物を挙げることができるが、これらに限定されない。これらの化合物を二種以上併用することもできる。

【0058】失活剤の中でもホスホニウム塩もしくはアンモニウム塩型のものが好ましい。かかる失活剤の量としては、残存する触媒1モルに対して0.5~50モルの割合で用いるのが好ましく、また重合後のポリカーボネート樹脂に対し、0.01~500ppmの割合、より好ましくは0.01~300ppm、特に好ましくは0.01~100ppmの割合で使用される。

【0059】ポリカーボネート樹脂の分子量は特定されないが、分子量が10,000未満であると強度などが低下し、50,000を超えると成形加工性が低下するようになるので、粘度平均分子量で表して10,000~50,000のものが好ましく、15,000~40,000のものがより好ましく、更に好ましくは20,000~35,000である。また、芳香族ポリカーボネート樹脂の2種以上を混合しても差し支えない。この場合粘度平均分子量が上記範囲外である芳香族ポリカーボネート樹脂とを混合することも当然に可能である。

【0060】分子量の異なる2種以上のポリカーボネート樹脂を混合する場合は、粘度平均分子量が50,000、好ましくは80,000を超えるポリカーボネート

樹脂との混合物が好ましい。かかる混合物はエントロピー弾性が高く、ガスアシスト成形等を併用する場合に有利となるからである。その他高いエントロピー弾性に由来する特性（ドリップ防止特性、ドローダウン特性、およびジェットング改良などの溶融特性を改良する特性）を発揮するものである。

【0061】本発明でいう粘度平均分子量はまず次式にて算出される比粘度を塩化メチレン100mlに芳香族ポリカーボネート樹脂0.7gを20℃で溶解した溶液からオストワルド粘度計を用いて求め、

$$\text{比粘度}(\eta_{sp}) = (t - t_0) / t_0$$

〔 $t_0$ は塩化メチレンの落下秒数、 $t$ は試料溶液の落下秒数〕

求められた比粘度を次式にて挿入して粘度平均分子量Mを求める。

$$\eta_{sp}/c = [\eta] + 0.45 \times [\eta]^2 c \quad (\text{但し} [\eta] \text{は極限粘度})$$

$$[\eta] = 1.23 \times 10^{-4} M^{0.83}$$

$$c = 0.7$$

【0062】また、本発明では必要に応じてC成分として難燃剤を添加することができる。C成分として使用される難燃剤は特に限定されるものではないが、好ましくはハロゲン原子を含む難燃剤、リン原子を含む難燃剤等の難燃剤の単体および混合物が好適に使用される。

【0063】本発明でC成分として好適に使用されるハロゲン原子を含む難燃剤としては、芳香族ハロゲン化合物、ハロゲン化エポキシ樹脂、ハロゲン化ポリカーボネート、ハロゲン化芳香族ビニル系重合体、ハロゲン化シアヌレート樹脂、ハロゲン化ポリフェニレンエーテルなどが挙げられ、より具体的には、テトラブromビスフェノールA、テトラブromビスフェノールAのオリゴマー、ブrom化ビスフェノール型エポキシ樹脂、ブrom化ビスフェノール型フェノキシ樹脂、ブrom化ビスフェノール型ポリカーボネート、ブrom化ポリスチレン、ブrom化架橋ポリスチレン、ブrom化ポリフェニレンエーテル、ポリジブromフェニレンエーテル、デカブromジフェニルオキサイドビスフェノール縮合物および含ハロゲンリン酸エステルなどを挙げることができる。

【0064】中でも好適なハロゲン原子を含む難燃剤としてはブrom化ビスフェノール型ポリカーボネートを挙げることができる。かかる難燃剤は本発明の熱可塑性樹脂組成物の耐熱性をより向上させる作用を有するからである。

【0065】その他の難燃剤としては、赤リン系難燃剤、各種ホスフェートおよびホスフェートオリゴマーなどのホスフェート系難燃剤、フェノキシホスファゼンオリゴマーおよび環状フェノキシホスファゼンオリゴマーなどのホスファゼン系難燃剤、ポリリン酸アンモニウムなどの無機リン系難燃剤、水酸化マグネシウムの水和物などの無機金属化合物の水和物、ホウ酸亜鉛、メタホウ

酸亜鉛などの無機系難燃剤、 $\text{Na}_3\text{AlF}_6$ および $\text{Ca}_3(\text{AlF}_6)_2$ などの無機酸のアルカリ金属塩またはアルカリ土類金属塩、パーフルオロブタンスルホン酸カリウムや芳香族スルホンスルホン酸カリウムなどの有機アルカリ金属塩または有機アルカリ土類金属塩、および有機シロキサン化合物などを挙げることができる。

【0066】更に難燃性を向上させる場合には、上記C成分と共にフィブリル形成能を有する含フッ素ポリマーを併用することが好ましい。かかるポリマーとしてはポリテトラフルオロエチレン、テトラフルオロエチレン系共重合体（例えば、テトラフルオロエチレン/ヘキサフルオロプロピレン共重合体、など）、米国特許第4379910号公報に示されるような部分フッ素化ポリマー、フッ素化ジフェノールから製造されるポリカーボネート樹脂などを挙げることかできるが、好ましくはポリテトラフルオロエチレン（以下PTFEと称することがある）である。

【0067】フィブリル形成能を有するPTFEの分子量は極めて高い分子量を有し、せん断力などの外的作用によりPTFE同士を結合して繊維状になる傾向を示すものである。その分子量は、標準比重から求められる数平均分子量において100万~1000万、より好ましくは200万~900万である。かかるPTFEは、固体形状の他、水性分散液形態のものも使用可能である。またかかるフィブリル形成能を有するPTFEは樹脂中での分散性を向上させ、更に良好な難燃性および機械的特性を得るために他の樹脂との混合形態のPTFE混合物を使用することも可能である。

【0068】かかるフィブリル形成能を有するPTFEの市販品としては例えば三井・デュボンフロロケミカル（株）のテフロン6J、ダイキン化学工業（株）のポリフロンMPA FA500、F-201Lなどを挙げることができる。PTFEの水性分散液の市販品としては、旭アイシーアイフロロポリマーズ（株）製のフルオンAD-1、AD-936、ダイキン工業（株）製のフルオンD-1、D-2、三井・デュボンフロロケミカル（株）製のテフロン30Jなどを代表として挙げることができる。

【0069】混合形態のPTFEとしては、（1）PTFEの水性分散液と有機重合体の水性分散液または溶液とを混合し共沈殿を行い共凝集混合物を得る方法（特開昭60-258263号公報、特開昭63-154744号公報などに記載された方法）、（2）PTFEの水性分散液と乾燥した有機重合体粒子とを混合する方法（特開平4-272957号公報に記載された方法）、（3）PTFEの水性分散液と有機重合体粒子溶液を均一に混合し、かかる混合物からそれぞれの媒体を同時に除去する方法（特開平06-220210号公報、特開平08-188653号公報などに記載された方法）、（4）PTFEの水性分散液中で有機重合体を形成する

単量体を重合する方法(特開平9-95583号公報に記載された方法)、および(5)PTFEの水性分散液と有機重合体分散液を均一に混合後、更に該混合分散液中でビニル系単量体を重合し、その後混合物を得る方法(特開平11-29679号、特許3066012号などに記載された方法)により得られたものが使用できる。これらの混合形態のPTFEの市販品としては、三菱レイヨン(株)の「メタブレン A3000」(商品名)、およびGEスペシャルティケミカル社製「BLENDX449」(商品名)などを挙げることができる。

【0070】次に本発明における各成分の組成割合について説明する。本発明の熱可塑性樹脂組成物100重量%中、A成分が25〜65重量%、B成分が10〜75重量%である。好ましくはA成分が35〜60重量%、B成分が20〜65重量%、より好ましくはA成分が35〜45重量%、B成分が30〜65重量%である。

【0071】また本発明の熱可塑性樹脂組成物100重量%中、C成分は0〜30重量%、好ましくは3〜25重量%、更に好ましくは5〜20重量%である。C成分が30重量%以内の範囲において、良好な耐熱性および寸法安定性を達成することが可能である。

【0072】本発明の熱可塑性樹脂には、発明の目的を損なわない範囲において、衝撃改質剤を添加することができる。好適な衝撃改質剤としては、ポリブタジエン、ポリイソブレン等の共役ジエン単量体の重合体、ブタジエン-スチレン、ブタジエン-アクリロニトリルのような共重合体、アルキルアクリレート単量体、アルキルメタクリレート単量体の重合体または共重合体、および更に共役ジエンを共重合したアクリレート-ジエン系共重合体、EPDMゴム、およびポリオルガノシロキサンゴムとアクリレートゴムが相互に絡み合った構造を有する複合ゴム重合体等のゴム状基体に対して、芳香族ビニル単量体、シアン化ビニル単量体、アルキルアクリレート単量体、アルキルメタクリレート単量体等から選択される1種以上の成分を共重合して得られたゴム状充填剤を使用することができる。これらのゴム状充填剤は周知の乳化重合、懸濁重合、塊状重合、塊状懸濁重合によって製造することができる。

【0073】また、その他の好適な衝撃改質剤として1個以上のポリエステルブロックと1個以上の芳香族ビニル(水添)共役ジエン型ブロックが結合しているジブロック共重合体などの1種または2種以上からなるものを挙げることができる。これらは、B成分として芳香族ポリエステル樹脂を含む場合に特に好ましく使用することができる。

【0074】本発明の熱可塑性樹脂組成物は、高温の条件下で使用される製品に対して特に好適なものであるため、各種の熱安定剤や酸化防止剤などを含んでいることが好ましい。かかる熱安定剤または酸化防止剤として

は、リン化合物からなる安定剤を挙げることができ、例えば各種ホスファイト化合物、ホスホナイト化合物、およびホスフェート化合物などを好ましく挙げることができる。

【0075】ホスファイト化合物としては、トリス(ジエチルフェニル)ホスファイト、トリス(ジ-iso-プロピルフェニル)ホスファイト、トリス(ジ-n-ブチルフェニル)ホスファイト、トリス(2,4-ジ-tert-ブチルフェニル)ホスファイト、トリス(2,6-ジ-tert-ブチルフェニル)ホスファイト、トリス(2,6-ジ-tert-ブチルフェニル)ホスファイト、ジステアシルペンタエリスリトールジホスファイト、ビス(2,4-ジ-tert-ブチルフェニル)ペンタエリスリトールジホスファイト、ビス(2,6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェニル)ペンタエリスリトールジホスファイト、フェニルビスフェノールAペンタエリスリトールジホスファイト、ジシクロヘキシルペンタエリスリトールジホスファイトなどが挙げられる。

【0076】更に他のホスファイト化合物としては二価フェノール類と反応し環状構造を有するものも使用できる。例えば、2,2'-メチレンビス(4,6-ジ-tert-ブチルフェニル)(2,4-ジ-tert-ブチルフェニル)ホスファイト、2,2'-メチレンビス(4,6-ジ-tert-ブチルフェニル)(2-tert-ブチル-4-メチルフェニル)ホスファイト、2,2'-メチレンビス(4-メチル-6-tert-ブチルフェニル)(2-tert-ブチル-4-メチルフェニル)ホスファイト、2,2'-エチリデンビス(4-メチル-6-tert-ブチルフェニル)(2-tert-ブチル-4-メチルフェニル)ホスファイトなどを挙げることができる。

【0077】ホスフェート化合物としては、トリブチルホスフェート、トリメチルホスフェート、トリクレジルホスフェート、トリフェニルホスフェート、トリクロルフェニルホスフェート、トリエチルホスフェート、ジフェニルクレジルホスフェート、ジフェニルモノオルソキセニルホスフェート、トリブトキシエチルホスフェート、ジブチルホスフェート、ジオクチルホスフェート、ジイソプロピルホスフェートなどを挙げることができ、好ましくはトリフェニルホスフェート、トリメチルホスフェートである。

【0078】ホスホナイト化合物としては、テトラキス(2,4-ジ-tert-ブチルフェニル)-4,4'-ビフェニレンジホスホナイト、テトラキス(2,4-ジ-tert-ブチルフェニル)-4,3'-ビフェニレンジホスホナイト、テトラキス(2,4-ジ-tert-ブチルフェニル)-3,3'-ビフェニレンジホスホナイト、テトラキス(2,6-ジ-tert-ブチルフェニル)-4,4'-ビフェニレンジホスホナイト、

テトラキス(2, 6-ジ-tert-ブチルフェニル)-4, 3'-ビフェニレンジホスホナイト、テトラキス(2, 6-ジ-tert-ブチルフェニル)-3, 3'-ビフェニレンジホスホナイト、ビス(2, 4-ジ-tert-ブチルフェニル)-4-フェニルフェニルホスホナイト、ビス(2, 4-ジ-tert-ブチルフェニル)-3-フェニルフェニルホスホナイト、ビス(2, 6-ジ-n-ブチルフェニル)-3-フェニルフェニルホスホナイト、ビス(2, 6-ジ-tert-ブチルフェニル)-4-フェニルフェニルホスホナイト、ビス(2, 6-ジ-tert-ブチルフェニル)-3-フェニルフェニルホスホナイト等があげられ、テトラキス(ジ-tert-ブチルフェニル)-ビフェニレンジホスホナイト、ビス(ジ-tert-ブチルフェニル)-フェニルフェニルホスホナイトが好ましく、テトラキス(2, 4-ジ-tert-ブチルフェニル)-ビフェニレンジホスホナイト、ビス(2, 4-ジ-tert-ブチルフェニル)-フェニルフェニルホスホナイトがより好ましい。かかるホスホナイト化合物は上記アルキル基が2以上置換したアリール基を有するホスファイト化合物との併用可能であり好ましい。

【0079】リン化合物からなる安定剤としては、ホスファイト化合物またはホスホナイト化合物と、ホスフェート化合物を併用して使用することが好ましい。またリン化合物からなる安定剤の組成割合としては、本発明の熱可塑性樹脂組成物100重量%中、0.001~2重量%が好ましく、より好ましくは0.005~1重量%、更に好ましくは0.01~1重量%、特に好ましくは0.01~0.5重量%である。

【0080】その他の酸化防止剤としては、フェノール系酸化防止剤、イオウ系酸化防止剤などを挙げることができる。フェノール系酸化防止剤としては種々のものを使用することができる。

【0081】フェノール系酸化防止剤の具体例としては、例えばn-オクタデシル- $\beta$ -(4'-ヒドロキシ-3', 5'-ジ-tert-ブチルフェニル)プロピオネート、2-tert-ブチル-6-(3'-tert-ブチル-5'-メチル-2'-ヒドロキシベンジル)-4-メチルフェニルアクリレート、3, 9-ビス{2-[3-(3-tert-ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)プロピオニルオキシ]}-1, 1, -ジメチルエチル}-2, 4, 8, 10-テトラオキサスピロ[5, 5]ウンデカン、およびテトラキス[メチレン-3-(3', 5'-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]メタンなどを好ましく挙げることができ、n-オクタデシル- $\beta$ -(4'-ヒドロキシ-3', 5'-ジ-tert-ブチルフェニル)プロピオネートをより好ましく挙げることができる。

【0082】本発明のイオウ系酸化防止剤の具体例とし

ては、ジラウリル-3, 3'-チオジプロピオン酸エステル、ジトリデシル-3, 3'-チオジプロピオン酸エステル、ジミリスチル-3, 3'-チオジプロピオン酸エステル、ジステアリル-3, 3'-チオジプロピオン酸エステル、ラウリルステアリル-3, 3'-チオジプロピオン酸エステル、ペンタエリスリトールテトラ( $\beta$ -ラウリルチオプロピオネート)エステル、ビス[2-メチル-4-(3-ラウリルチオプロピオニルオキシ)-5-tert-ブチルフェニル]スルフィド、オクタデシルジスルフィド、メルカプトベンズイミダゾール、2-メルカプト-6-メチルベンズイミダゾール、1, 1'-チオビス(2-ナフトール)などを挙げることができる。より好ましくは、ペンタエリスリトールテトラ( $\beta$ -ラウリルチオプロピオネート)エステルを挙げることができる。

【0083】また紫外線吸収剤などを含むこともできる。紫外線吸収剤としては、例えば2-ヒドロキシ-4-n-ドデシルオキシベンゾフェノン、2, 2'-ジヒドロキシ-4, 4'-ジメトキシベンゾフェノン、ビス(5-ベンゾイル-4-ヒドロキシ-2-メトキシフェニル)メタンなどに代表されるベンゾフェノン系紫外線吸収剤を挙げることができる。

【0084】また紫外線吸収剤としては例えば2-(2'-ヒドロキシ-5'-メチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-5'-tert-オクチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3', 5'-ジ-tert-ブチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3', 5'-ジ-tert-アミルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3'-ドデシル-5'-メチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3', 5'-ビス( $\alpha$ ,  $\alpha'$ -ジメチルベンジル)フェニル)ベンゾトリアゾール、2-[2'-ヒドロキシ-3'-(3", 4", 5", 6"-テトラフタルイミドメチル)-5'-メチルフェニル]ベンゾトリアゾール、2, 2'-メチレンビス[4-(1, 1, 3, 3-テトラメチルブチル)-6-(2H-ベンゾトリアゾール-2-イル)フェノール]、メチル-3-[3-tert-ブチル-5-(2H-ベンゾトリアゾール-2-イル)-4-ヒドロキシフェニル]プロピオネート-ポリエチレングリコールとの縮合物に代表されるベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤を挙げることができる。

【0085】更に紫外線吸収剤としては例えば、2-(4, 6-ジフェニル-1, 3, 5-トリアジン-2-イル)-5-ヘキシルオキシフェノール、2-(4, 6-ビス(2, 4-ジメチルフェニル)-1, 3, 5-トリアジン-2-イル)-5-ヘキシルオキシフェノールなどのヒドロキシフェニルトリアジン系化合物を挙げることができる。

【0086】またビス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ビペリジル)セバケート、ビス(1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ビペリジル)セバケート、テトラキス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ビペリジル)-1, 2, 3, 4-ブタンテトラカルボキシレート、テトラキス(1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ビペリジル)-1, 2, 3, 4-ブタンテトラカルボキシレート、ポリ{[6-(1, 1, 3, 3-テトラメチルブチル)アミノ-1, 3, 5-トリアジン-2, 4-ジイル][(2, 2, 6, 6-テトラメチルビペリジル)イミノ]ヘキサメチレン[(2, 2, 6, 6-テトラメチルビペリジル)イミノ]}、ポリメチルプロピル3-オキシ-[4-(2, 2, 6, 6-テトラメチル)ビペリジニル]シロキサンなどに代表されるヒンダードアミン系の光安定剤も含むことができる。

【0087】フェノール系酸化防止剤、またはイオウ系酸化防止剤の組成割合はそれぞれ本発明の熱可塑性樹脂組成物100重量%中、0.001~2重量%が好ましく、より好ましくは0.005~1重量%、更に好ましくは0.01~1重量%、特に好ましくは0.01~0.5重量%である。

【0088】また紫外線吸収剤、光安定剤の組成割合は、それぞれ本発明の熱可塑性樹脂組成物100重量%中、0.001~2重量%が好ましく、より好ましくは0.005~1重量%、更に好ましくは0.01~1重量%、特に好ましくは0.01~0.5重量%である。

【0089】本発明の熱可塑性樹脂組成物は離型剤を含有することができる。かかる離型剤としては公知のものが使用できる。例えば、飽和脂肪酸エステル、不飽和脂肪酸エステル、ポリオレフィン系ワックス(ポリエチレンワックス、1-アルケン重合体など。酸変性などの官能基含有化合物で変性されているものも使用できる)、フッ素化合物(ポリフルオロアルキルエーテルに代表されるフッ素オイルなど)、パラフィンワックス、蜜蝋などを挙げることができる。

【0090】好ましい離型剤としては飽和脂肪酸エステルが挙げられ、例えばステアリン酸モノグリセライド、ジグリセライド、トリグリセライドなどグリセリン脂肪酸エステル類、デカグリセリンデカステアレートおよびデカグリセリンテトラステアレート等のポリグリセリン脂肪酸エステル類、ステアリン酸ステアレートなどの低級脂肪酸エステル類、セバシン酸ベヘネートなどの高級脂肪酸エステル類、ペンタエリスリトールテトラステアレートなどのエリスリトールエステル類が使用される。離型剤は本発明の熱可塑性樹脂組成物100重量%中、0.001~2重量%が好ましく、より好ましくは0.005~1重量%、更に好ましくは0.01~1重量%、特に好ましくは0.01~0.5重量%である。

【0091】本発明の熱可塑性樹脂組成物には、本発明の効果を損なわない範囲において、帯電防止剤を含んで

いてもよい。かかる帯電防止剤としては、例えばポリエーテルエステルアミド、グリセリンモノステアレート、ドデシルベンゼンスルホン酸アンモニウム塩、ドデシルベンゼンスルホン酸ホスホニウム塩、無水マレイン酸モノグリセライド、無水マレイン酸ジグリセライド等が挙げられる。かかる帯電防止剤の組成割合は、本発明の熱可塑性樹脂組成物100重量%中0.5~20重量%が好ましい。

【0092】更に、本発明の熱可塑性樹脂組成物には、本発明の効果を損なわない範囲において、その他各種添加剤を含むものであってもよい。その他各種添加剤としては、例えば補強剤(マイカ、ワラストナイト、ガラスビーズ、ガラスバルーン、ミルドファイバー、ガラスフレーク、各種ウイスキーなど)、滑剤(摺動性を付与するPTFEなど含む)、着色剤(有機染料、有機顔料、無機顔料など)、蛍光増白剤、蓄光顔料、蛍光染料、流動改質剤、無機および有機の抗菌剤、光触媒系防汚剤、グラフトゴムに代表される衝撃改質剤、赤外線吸収剤、フォトクロミック剤などを挙げることができる。

【0093】本発明の熱可塑性樹脂組成物を製造するには、任意の方法が採用される。例えばA成分、B成分および任意に他の成分を全て予備混合し、その後溶融混練し、ペレット化する方法を挙げることができる。予備混合の手段としては、V型ブレンダー、ヘンシェルミキサー、メカノケミカル装置、押出混合機などを挙げることができる。予備混合においては場合により押出造粒器やブリケットマシンなどにより造粒を行うこともできる。予備混合後、ベント式二軸ルーダーに代表される溶融混練機で溶融混練、およびペレタイザー等の機器によりペレット化する。

【0094】他に、A成分、B成分および任意に他の成分を予備混合することなく、それぞれ独立に二軸押出機に代表される溶融混練機に供給する方法も取ることができる。またA成分、B成分および任意の他の成分のうち一部の成分を予備混合した後、残りの成分と独立に溶融混練機に供給する方法が挙げられる。予備混合の手段や造粒に関しては、上記と同様である。特に本発明においてはA成分の繊維強化剤の折れを防止するため、B成分がポリマーアロイであったり、他の成分を含む場合には、それらを十分に混練した後、繊維強化材を配合する製造方法が好ましい。例えばスクリー根元部分から樹脂や他の難燃剤、着色剤などを供給してそれらを二軸押出機などで十分に溶融混練した後、繊維強化材を途中からサイドフィーダーなどを用いて供給し、過度の溶融混練することなく分散させる製造方法が好ましい。

【0095】本発明の熱可塑性樹脂組成物は通常かかるペレットを射出成形して成形品を得ることにより各種製品を製造することができる。かかる射出成形においては、通常のコールドランナー方式の成形法だけでなく、ランナーレスを可能とするホットランナーによって製造

することも可能である。また射出成形においても、通常の成形方法だけでなくガスアシスト射出成形、射出圧縮成形、超高速射出成形、局所高温金型成形、断熱金型成形、インサート成形、インモールド成形、多色成形、サンドイッチ成形等を使用することができる。

【0096】また本発明の熱可塑性樹脂組成物は、押出成形により各種異形押出成形品、シート、フィルムなどの形で使用することもできる。またシート、フィルムの成形にはインフレーション法などが使用可能である。また本発明の熱可塑性樹脂組成物を熔融混練することなく回転成形により成形品とすることも可能である。またブロー成形により成形品を製造することもできる。

【0097】本発明の熱可塑性樹脂組成物は極めて良好な耐熱性および寸法安定性を有することから、各種の熱源または光源などに近く、かつ寸法精度が要求される部材において特に好適である。かかる部材としてはプリンター、コピー、ファクシミリなどのシャーシ、プロジェクターのランプまわりのシャーシ、自動車や自動二輪車などのエンジンや排気管まわりのカバー類などを挙げることができる。

【0098】

【発明の実施の形態】〔実施例1, 2, および比較例1~3〕以下に実施例をあげて本発明を更に詳細に説明する。実施例および比較例は、表1記載の各成分を表記載の配合割合で、C成分、その他の成分、および120℃で5時間熱風乾燥したB成分を、歯付付きのタンブラーで均一に混合後、径30mmφのベント式二軸押出機（（株）日本製鋼所TEX30XSST）を使用しスクリュウ根元の第1投入口から計量器（（株）クボタ製CWF）上に設けられた攪拌羽根式の供給機から供給した。一方A成分は同じく計量器上に設けられた振動式の供給機を用いて所定の割合となるようサイドフィーダーに供給され、かかるフィーダーを通して押出機へ供給された。シリンダおよびダイス共に温度280℃にて押出を行い、スクリュウ回転数180rpm、吐出量18kg/時、ベント吸引度10,000Paでストランドを製造し、次いでペレット化でペレット化した。

【0099】このペレットを120℃で6時間乾燥した後、射出成形機〔FANUC（株）製T-150D〕により成形温度280℃、金型温度110℃で所望の試験片を作成し、評価結果を表1に示した。評価は下記の方法によった。

【0100】（1）荷重たわみ温度（HDT）

JIS K7207（1995年度版）に従って、荷重0.45MPaにて測定した。

【0101】（2）曲げ弾性率

ASTM D790に従って測定した。（試験片形状：長さ127mm×幅12.7mm×厚み6.4mm）

【0102】（3）寸法安定性

長さ150×幅100×深さ30mm、肉厚2mmの

凹型の箱型成形品を成形し成形後23℃、相対湿度50%RHの雰囲気下に60分後放置後（状態a）、150℃で60分間アニールした場合（状態b）において、長さ150mm部分における壁面間の距離（中央部から10mm間隔の計3点からの距離の平均値）から、状態aから状態bに変化させた場合の壁面の内側への変形量を三次元測定機（ミットヨ（株）製）を用いて測定した。

【0103】（4）難燃性

UL94規格に従って作成した厚さ1.5mmの試験片を用いて試験を行った。試験の結果に基づいてUL-94V-0、V-1、V-2および規格外Note-Vのいずれかの等級に評価した。なお、表中に記載の各成分を示す記号は下記の通りである。

【0104】（A成分）

GF-1：表面被覆剤で処理されており、該表面被覆剤が（i）フェノールノボラック型エポキシ樹脂を主成分とし、更にポリウレタンを含んでなり、（ii）その割合が1.1重量%であり、（iii）1リットルのビーカーに200gのガラス繊維（3mmカット長）をいれ23℃にて攪拌機で2000rpmで5分間攪拌した場合の風綿発生量が2.3gであるガラスチョップドストランド（繊維径13μm、日東紡績（株）製「CS 3PE 944」）

【0105】（A成分以外）

GF-2：表面被覆剤が（i）エポキシ基含有化合物を使用せず、（ii）その割合が1.0重量%であり、（iii）1リットルのビーカーに200gのガラス繊維（3mmカット長）をいれ23℃にて攪拌機で2000rpmで5分間攪拌した場合の風綿発生量が2.9gであるガラスチョップドストランド（繊維径13μm、日東紡績（株）製「CS 3PE 455」）

GF-3：表面被覆剤が（i）フェノールノボラック型エポキシ樹脂のみからなり、（ii）その割合が1.0重量%であり、（iii）1リットルのビーカーに200gのガラス繊維（3mmカット長）をいれ23℃にて攪拌機で2000rpmで5分間攪拌した場合の風綿発生量が15.9gであるガラスチョップドストランド（繊維径13μm）

【0106】（B成分）

PET：ポリエチレンテレフタレート樹脂（帝人（株）製「TR-8580」）

PC：ビスフェノールAとホスゲンより製造される粘度平均分子量22,400の直鎖状芳香族ポリカーボネート樹脂パウダー（帝人化成（株）製「バンライトL-1225WP」）

【0107】（C成分）

難燃剤：ポリ-4,4'-イソプロピリデンビス（2,6-ジプロモフェニル）  
カーボネート（帝人化成（株）製「ファイヤガードFG7000」）

## 【0108】(その他)

PTFE: ポリテトラフルオロエチレン (ダイキン工業株式会社「ポリフロンプラ FA500」)

ST-1: ジステアリルペンタエリスリトールジホスファイト (旭電化工業(株)製アデカスタブPEP-8)

ST-2: トリメチルホスフェート (大八化学工業(株)製TMP)

CBM: ジヒドロキシ成分がビスフェノールAであるポリカーボネート樹脂(粘度平均分子量15,000)および三菱化学(株)製カーボンブラック970#を重量比で60:40にて溶融混合したマスターバレット

## 【0109】

## 【表1】

			単位	実施例		比較例		
				1	2	1	2	3
組成	A成分	GF-1	重量部	40	40			
	A成分	GF-2	"			40	40	
	以外	GF-3	"					40
	B成分	PET	"	30	40	30	40	40
		PC	"	15.5	17.9	15.5	17.9	17.9
	C成分	増滑剤	"	12		12		
		PTFE	"	0.4		0.4		
	その他	Sr-1	"	0.08	0.08	0.08	0.08	0.08
		Sr-2	"	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02
		CBM	"	2	2	2	2	2
特性	HDT	°C		225	218	195	189	194
	曲げ弾性率	MPa		12600	11800	10900	9980	9290
	寸法安定性	mm		0.28	0.25	0.59	0.55	0.33
	難燃性	—		V-0	not-V	V-0	not-V	not-V

【0110】上記の表から本発明の条件を満足する繊維強化材を使用した場合には、良好な耐熱性、寸法安定性などが達成されることがわかる。

## 【0111】

【発明の効果】本発明の熱可塑性樹脂組成物は良好な耐

熱性および寸法安定性などが達成されることから、各種電子・電気機器分野を初めとして、土木・建築分野、自動車・船舶・航空機などの分野、機械分野などにおいて好適なものであり、その奏する工業的価値は極めて大である。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.<sup>7</sup>  
C08L 69:00

識別記号

FI  
C08L 69:00

(参考)

Fターム(参考) 4F072 AA02 AA08 AB14 AC12 AD37  
AD41 AL02 AL16  
4J002 AB021 BB031 BB121 BC021  
BD021 BD121 BE021 BE061  
BF021 BG061 BN151 CB001  
CF001 CF061 CG001 CG012  
CG022 CH071 CH091 CL001  
CN011 CN031 DA016 DA066  
DL006 DM006 FA046 FB266  
FD010 FD016 FD050 FD060  
FD070 FD100 FD130 FD160  
GM00 GN00